

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

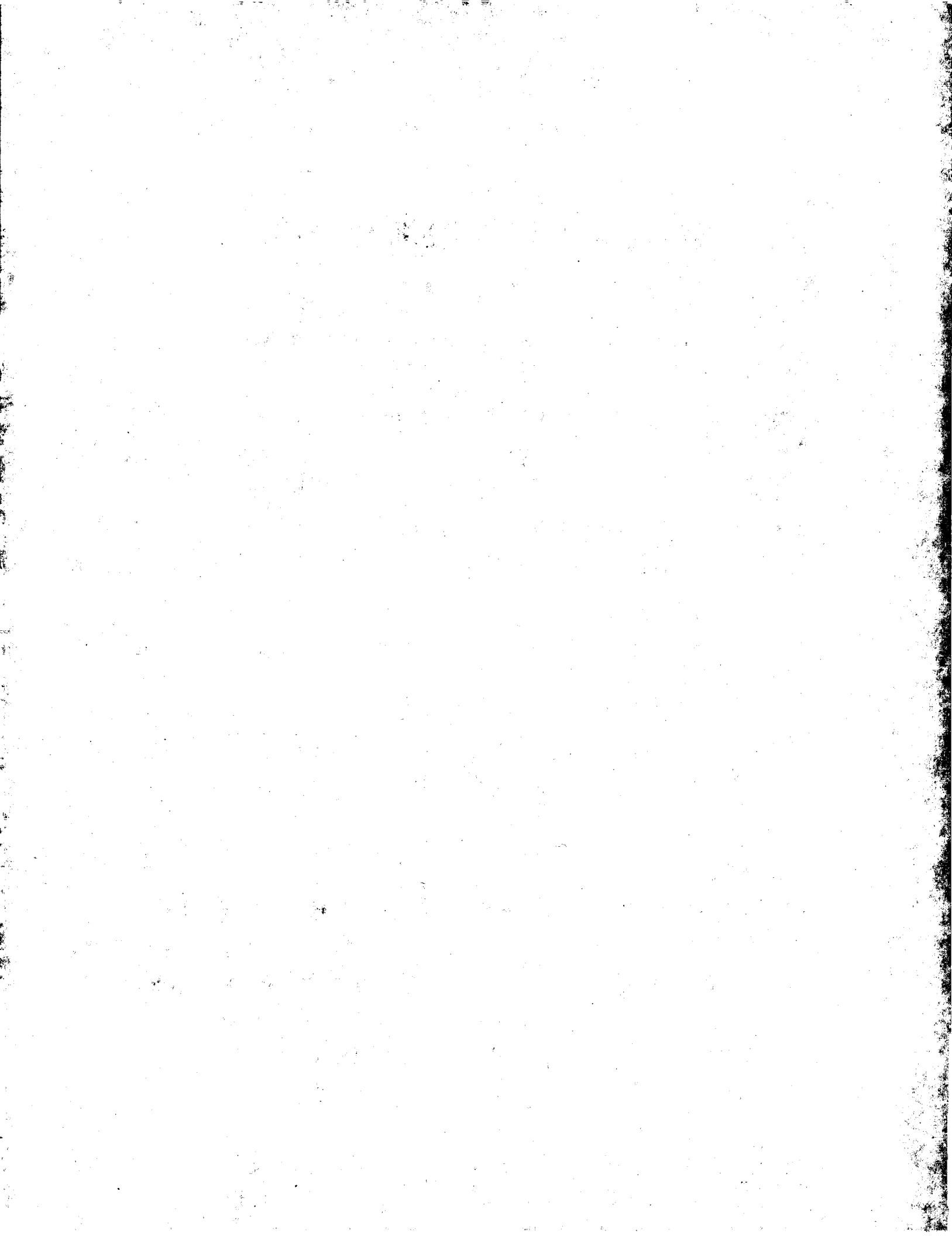
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Compounds with reactive rests and their use in dyeing fibres.

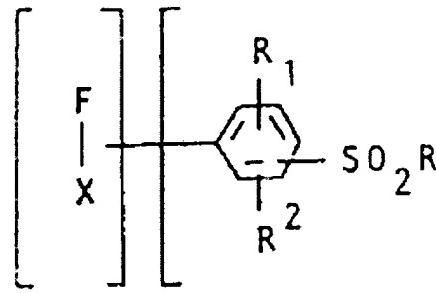
Patent number: EP0031099
Publication date: 1981-07-01
Inventor: KRUEGER HEINZ DR-CHEM; SCHAFFER ORTWIN DR-CHEM; ELSER WOLFGANG DR-CHEM; KRALLMANN REINHOLD; PATSCH MANFRED DR-CHEM
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
 - **international:** C09B62/002; D06P3/66; D06P3/10
 - **european:** C09B62/44C
Application number: EP19800107850 19801212
Priority number(s): DE19792951541 19791221

Also published as
 JP5612076
 EP003109
 DE295154
 EP003109

Cited documents:
 CH472478
 FR149024
 FR132676
 DE164456

Abstract of EP0031099

1. A compound containing sulfonic acid groups and reactive radicals, of the general formula I see diagramm : EP0031099,P24,F1 where F is the radical of a monoazo, polyazo or anthraquinone dye which is free from heavy metal, X is hydroxyethylsulfonyl, sulfatoethylsulfonyl, chloroethylsulfonyl, vinylsulfonyl, chloroacetyl, acryloyl or halopropionyl or is a reactive group from the triazine, pyrimidine, quinazoline or quinoxiline series, n is 1 or 2, R**1 and R**2 independently of one another are hydrogen, chlorine, bromine, methyl or methoxy, and R is see diagramm : EP0031099,P24,F2 where R**3 is H, OH or C1 - C3 -alkyl, and W is hydroxysulfonyl.





CM 2495L



(11) Veröffentlichungsnummer:
0 031 099
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80107850.2

(51) Int. Cl.³: **C 09 B 62/002**
D 06 P 3/66, D 06 P 3/10

(22) Anmeldetag: 12.12.80

(30) Priorität: 21.12.79 DE 2951541

(72) Erfinder: Schaffer, Ortwin, Dr.-chem
Bruesseler Ring 43
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.07.81 Patentblatt 81/26

(72) Erfinder: Patsch, Manfred, Dr.-chem
Fritz-Wendel-Strasse 4
D-6706 Wachenheim(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

(72) Erfinder: Krueger, Heinz, Dr.-chem
Bannwaldstrasse 14
D-6833 Waghaeusel(DE)

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Krallmann, Reinhold
Plauerstrasse 3
D-6719 Weisenheim(DE)

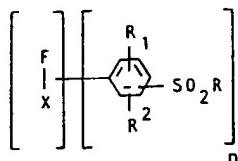
(72) Erfinder: Elser, Wolfgang, Dr.-chem
Theodor-Heuss-Strasse 4
D-6706 Wachenheim(DE)

(54) Verbindungen mit reaktiven Resten und ihre Verwendung zum Färben von Fasern.

(57) Die Erfindung betrifft Verbindungen mit reaktiven Resten R

gegebenenfalls substituiertes Alkenyl mit mindestens 3 C-Atomen oder ein in einen Rest R überführbarer, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit mindestens 3 C-Atomen sind.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe eignen sich sehr gut zum Färben hydroxylgruppenhaltiger Fasern, insbesondere Cellulose und Wolle.



EP 0 031 099 A2

in der

F

der Rest eines schwermetallfreien Monoazo-, Poly-azo-oder Anthrachinonfarbstoffes,

X

eine Hydroxyäthylsulfonyl-, Sulfatoäthylsulfonyl-,

n

Chloräthylsulfonyl-, Vinylsulfonyl-, Chloracetyl-,

R¹ und R²

Acryloyl- oder Halogenpropionylgruppe oder eine

R¹

reaktive Gruppe der Triazin-, Pyrimidin-,

R²

Chinazolin- oder Chinoxalinreihe,

die Zahlen 1 oder 2,

unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor,

Brom, Methyl oder Methoxy und

BASF Aktiengesellschaft

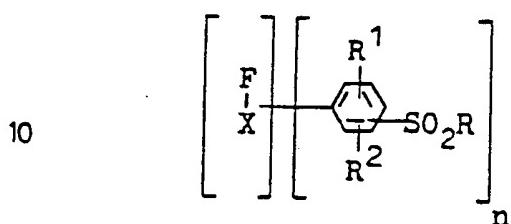
O.Z. 0050/034202

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Verbindungen mit reaktiven Resten

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen

5 Formel I



in der

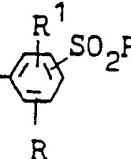
15 F der Rest eines schwermetallfreien Monoazo-, Poly-
azo- oder Anthrachinonfarbstoffes,

X eine Hydroxyäthylsulfonyl-, Sulfatoäthylsulfonyl-,
Chloräthylsulfonyl-, Vinylsulfonyl-, Chloracetyl-,
Acryloyl- oder Halogenpropionylgruppe oder eine
20 reaktive Gruppe der Triazin-, Pyrimidin-, Chinazo-
lin- oder Chinoxalinreihe,

n die Zahlen 1 oder 2,

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor,
Brom, Methyl oder Methoxy und

25 R gegebenenfalls substituiertes Alkenyl mit min-
destens 3 C-Atomen oder ein in einen Rest R über-
führbarer, gegebenenfalls substituierter Alkyl-
rest mit mindestens 3 C-Atomen sind.

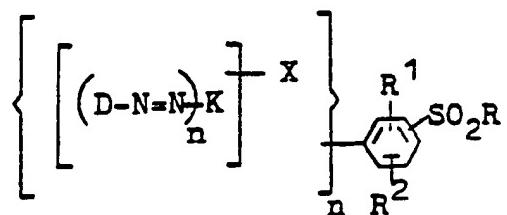
30 Der oder die Reste  können sowohl an F als

auch an X gebunden sein. Die Bindung kann direkt oder

Über ein Brückenglied erfolgen, wobei als Brückenglieder beispielsweise folgende Gruppen zu nennen sind:
 -NH-, -NHCO-, -NHSO₂-, -NHCONH- oder -N=N-.

- 5 Die Farbstoffe der Azoreihe entsprechen z. B. der allgemeinen Formel II

10



- 15 in der

- D der Rest einer Diazokomponente und
 K der Rest einer Kupplungskomponente der Anilin-,
 Naphthalin-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Indol-,
 Acylacetarylid- oder Barbitursäurerreihe sind und
 20 n, R¹, R², R und X die angegebene Bedeutung haben.

- Kupplungskomponenten der Anilin- und Naphthalinreihe sind z. B. Aniline, N-monosubstituierte Aniline, m-Phenyldiaminderivate, Naphtholsulfosäuren, Amino-25 naphthaline, Naphthole, Hydroxynaphthoësäurederivate, Aminonaphthalinsulfosäuren oder Aminonaphtholsulfosäuren.

- 30 Im einzelnen sind beispielsweise zu nennen:
 Anilin-N-ω-methansulfonat, o- und m-Toluidin, o- und m-Anisidin, Anthranilsäure-N-ω-methansulfonat, Krésidin, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, m-

35

BASF Aktiengesellschaft

- 3 -

O.Z. 0050/034202

5 Aminoacetanilid, 3-Amino-4-methoxyacetanilid, 3-Amino-4-methylacetanilid, m-Aminophenylharnstoff, N-Methyl-anilin, N-Methyl-m-toluidin, N-Äthylanilin, N-Äthyl-m-toluidin, N- β -Hydroxyäthylamin oder N- β -Hydroxy-m-toluidin.

Naphtholsulfonsäuren sind beispielsweise:

- 1-Naphthol-3-sulfonsäure, 1-Naphthol-4-sulfonsäure,
- 10 1-Naphthol-5-sulfonsäure, 1-Naphthol-8-sulfonsäure,
- 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Naphthol-3,8-disulfon-
säure, 2-Naphthol-5-sulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfon-
säure, 2-Naphthol-7-sulfonsäure, 2-Naphthol-8-sulfon-
säure, 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthol-6,8-
disulfonsäure, 2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure, 1,8-
- 15 Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2,6-Dioxynaphthalin-8-sulfonsäure oder 2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure.

Weiterhin sind beispielsweise zu nennen:

- α -Naphthylamin, N-Phenyl- α -naphthylamin, N-Äthyl- α -naphthylamin, N-Phenyl- β -naphthylamin, 1,5-Naphthylen-diamin, 1,8-Naphthylendiamin, α -Naphthol, β -Naphthol, 1,5-Dioxynaphthalin, 1,6-Dioxynaphthalin, 1,7-Dioxy-naphthalin, 2,7-Dioxynaphthalin, 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäure-N-phenylamid, 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäure-N-(2'-methoxyphenyl)-amid oder 2-Hydroxy-naphthalin-3-carbonsäure-N-(2',5'-dimethoxyphenyl)-amid.

Aminonaphthalinsulfonsäuren sind beispielsweise:

- 1-Naphthylamin-6-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-6/7-sulf-
fonsäure, 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure, 1-Naphthyl-
amin-8-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure,
2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure oder 2-Naphthylamin-

BASF Aktiengesellschaft

- 4 -

O.Z. 0050/034202

6,8-disulfosäure.

Als Aminonaphtholsulfosäuren sind z. B. zu nennen:

1-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfosäure,

5 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4-sulfosäure,

1-Amino-8-hydroxynaphthalin-2,4-disulfosäure,

1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfosäure,

1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfosäure,

2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfosäure,

10 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfosäure,

2-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfosäure,

2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfosäure,

1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfosäure,

1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfosäure,

15 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfosäure,

1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfosäure,

1-Acetylamino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfosäure,

2-Methylamino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfosäure,

2-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfosäure oder

20 2-Methylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfosäure.

Von besonderer Bedeutung sind sulfo- und/oder carboxylgruppenhaltige, gegebenenfalls Azogruppen tragende Kupplungskomponenten, die in o- oder p-Stellung zu einer Hydroxy- und/oder Aminogruppe kuppeln und die schon eine reaktive Gruppe X enthalten können.

Als Beispiele für solche Kupplungskomponenten seien beispielsweise genannt:

30 2-Acetylamino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfosäure, 2-

Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfosäure, 1-

Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfosäure,

1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,
1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure
oder 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfon-
säure.

5

Weiterhin 2-[5'-Hydroxy-7'-sulfo)-naphthylamino-2'-]-
4,6-dichlortriazin, 2-[(5'-Hydroxy-7'-sulfo)-naphthyl-
methylamino-2'-]-4,6-dichlortriazin, 2-[(8'-Hydroxy-
6'-sulfo)-naphthylamino-2'-]-4,6-dichlortriazin, 2-
[(8'-Hydroxy-6'-sulfo)-naphthylmethyamino-2'-]-4,6-
dichlortriazin, 2-[(8'-Hydroxy-3',6'-disulfo)-naphthyl-
amino-1'-]-4,6-dichlortriazin oder 2-[(8'-Hydroxy-4',
6'-disulfo)-naphthylamino-1'-]-4,6-dichlortriazin so-
wie deren Monokondensationsprodukte mit primären und
sekundären, aliphatischen und aromatischen Aminen, wie
beispielsweise Ammoniak, Methyl- und Äthylamin, Taurin,
Glyzin, Sarkosin, β -Hydroxyäthylamin, Dioxaäthylamin,
Hydrazin, Anilin, N-Methyl- und N-Äthylanilin, Morpholin,
Toluidin, Anisidin, Kresidin, Anilin-o-, m- und p-sulfon-
säure, Anilin-2,4- und 2,5-disulfonsäure, o-, m- und p-
Aminobenzoesäure, m-, p-Vinylsulfonylanilin, m-, p-Sulfato-
äthylsulfonylanilin, N-Methylantranilsäure oder o-, m-,
p-Alkenylsulfonylanilin.

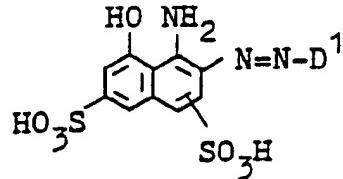
25 Als Kupplungskomponenten sind weiterhin besonders zu
nennen:

1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6- und 4,6-disulfonsäure
sowie deren durch saure Kupplung erhaltene Arylazokupp-
lingsprodukte der Formel:

30

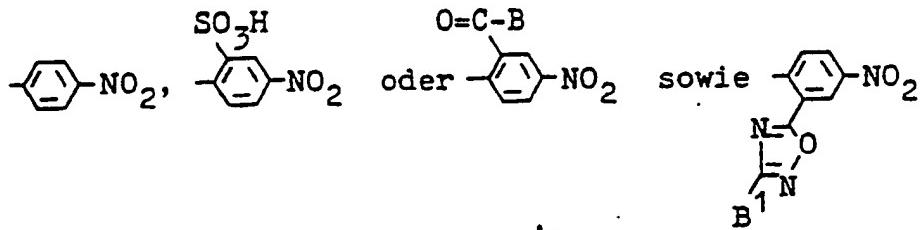
35

5



wobei D¹ beispielsweise ein Rest folgender Formel
sein kann:

10



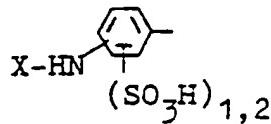
15

wobei B Hydroxy, C₁- bis C₈-Alkoxy, gegebenenfalls durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenoxyl oder gegebenenfalls substituiertes Amino und B¹ ein organischer Rest der in der DE-OS 2 910 861 beschriebenen Art sind.

20

Weiterhin kann D¹ eine reaktive Gruppe tragen, wobei für D¹ besonders Reste der Formel

25



zu nennen sind, in der X ein reaktiver Rest ist.

30

35

Kupplungskomponenten der weiteren Reihen sind beispielsweise: Pyrazolone und Aminopyrazole, 2,6-Diaminopyridine, Hydroxy- und Aminopyrimidine, Indole, Barbitursäurederivate oder Acetoacetarylide.

5

- Als Pyrazolon-Kupplungskomponenten sind beispielsweise 3-Methyl-, 3-Carboxy-, 3-Alkoxycarbonyl und 3-Carbonamido-5-pyrazolone zu nennen, die in 1-Stellung Wasserstoff, gegebenenfalls durch Methyl, Äthyl, Fluor, Chlor, Brom, Amino, Trifluormethyl, Methoxy, Äthoxy, Cyano, Phenoxy, Phenylsulfonyl, Methylsulfonyl, Hydroxysulfonyl, Benzoyl, Acetyl, Acetylarnino, Nitro, Hydroxyl, Carboxyl, Carbamyl oder Sulfamyl substituierte Phenylreste, durch Hydroxysulfonyl substituierte α - oder β -Naphthylreste oder gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxyl oder Carboxyl substituierte C_1 - C_4 -Alkylreste tragen können, beispielsweise also:
- 1-Phenyl-, 1-(2'-Chlorphenyl-, 1-(2'-Methoxyphenyl)-,
 1-(2'-Methylphenyl)-, 1-(2',5'-Dichlorphenyl)-, 1-(2',6'-
 20 Dichlorphenyl)-, 1-(2'-Methyl-6'-chlorphenyl)-, 1-(2'-
 Methoxy-5'-methylphenyl)-, 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-,
 1-(2'-Methoxy-5'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methyl-4'-sulfo-
 phenyl)-, 1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-, 1-(2',5'-
 Disulfophenyl)-, 1-(2'-Carboxyphenyl)-, 1-(3'-Sulfophenyl)-
 25 1-(4'-sulfophenyl)-, 1-(3'-sulfamylphenyl)-, 1-(2'-Meth-
 oxy-5'-diethylsulfamyl)-, 1-(3'- oder 4'-Aminophenyl)-,
 1-(2'-Sulfo-5'-aminophenyl)-, 1-(2'-Methoxy-5'-amino-
 phenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon, 1-(2'-Äthylphenyl)-,
 1-(3'- oder 4'-Aminophenyl)-, 1-(3'- oder 4'-Nitrophenyl)-,
 30 1-Phenyl-, 1-(3'- oder 4'-Sulfophenyl)-, 1-(2'-Chlor-
 phenyl-), 1-(2'-Chlor-4'- oder 5'-sulfophenyl)-, 1-(
 2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-, 1-(2',5'-Dichlorphenyl)-,

1-(4',8'-Disulfo-8-naphthyl)-, 1-(6'-Sulfo- α -naphthyl)-
3-methyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure-
amid, 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäuremorpholid, 1-
Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester, 5-Pyrazolon-
5 3-carbonsäureäthylester, 5-Pyrazolon-3-carbonsäure oder
1-(2'-Hydroxyäthyl)-3-methyl-5-pyrazolon.

Andere aus der Pyrazolreihe stammende Kupplungskomponen-
ten sind beispielsweise 1-Methyl-, 1-Äthyl-, 1-Propyl-,
10 1-Butyl-, 1-Cyclohexyl-, 1-Benzyl- oder 1-Phenyl-5-
aminopyrazol, 1-(4'-Chlorphenyl)-, 1-(4'-Methylphenyl)-
5-aminopyrazol oder 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol.

Acetoacetanilide sind vor allem Acetessiganilid und
15 dessen im Phenylkern durch Chlor, Methyl, Äthyl, Meth-
oxy, Äthoxy, Acetylarnino, Hydroxysulfonyl, Carboxy,
Carbonamido oder Sulfonamido ein- oder mehrfach substi-
tuierten Derivate.

20 Vom Pyridin abgeleitete Kupplungskomponenten sind bei-
spielsweise die in der DE-OS 2 260 827 beschriebenen
Derivate.

25

30

35

Als Pyrimidinkupplungskomponenten sind z. B. die in den DE-OS 2 202 820 und 2 308 663 aufgeführten Verbindungen geeignet. Weiterhin sind Barbitursäure und deren N-Substitutionsprodukte zu nennen. Als N-Substituenten sind dabei insbesondere C₁- bis C₄-Alkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl anzuführen.

Als Indolkupplungskomponenten sind beispielsweise zu nennen:

10 2-Methylindol, 2-Phenylindol, 2-Phenylindol-5-sulfinsäure, 1-Methyl-2-phenylindol, 1-(2'-Hydroxyäthyl)-, 1-(2'-Carboxyäthyl)-, 1-(2'-Carbamoyläthyl)-2-methylindol oder -2-phenylindol.

15 Die Reste D der Diazokomponenten stammen vorwiegend aus der Anilin- und Aminonaphthalinreihe. Als Substituenten für die Reste D kommen z. B. Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl, Äthyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Phenoxy, Carboxy, Carbonester, Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylazo, Cyan, Nitro, C₁- bis C₄-Alkanoyl-amino, Benzoylamino, C₁- bis C₄-Alkylsulfonyl oder Alkenylsulfonyl, Phensulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl oder Sulfamoyl, Hydroxy oder Hydroxysulfonyl in Betracht, sowie die in der DE-OS 2 910 861 genannten Oxdiazolylreste.

Einzelne Substituenten sind neben den bereits genannten z. B.:

30 OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, durch Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Äthoxy, Carboxy oder Hydroxysulfonyl substituiertes Phenylazo, COOCH₃, COOC₂H₅, COOC₄H₉,

$\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$, $\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$, CONH_2 , CONHCH_3 , CONHC_2H_5 ,
 CONHC_3H_7 , CONHC_4H_9 , CONHC_6H_5 , $\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$,
 $\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$, Pyrrolidinocarbonyl, Piperidinocarbonyl,

- 5 Morpholinocarbonyl, Piperazinocarbonyl oder N-Methyl-piperazinocarbonyl, die entsprechenden Sulfamoylreste,
 CH_3CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}$, CH_3SO_2^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2^-$,
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_2^-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2^-$, $\text{ClCH}_2\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{SO}_2^-$,
 $\text{HOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2^-$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2^-$, $\text{HO}_3\text{S}\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_2^-$,
- 10 $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2^-$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2^-$ oder $\text{HOCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2^-$.

SO_3H SO_3H

Einzelne Diazokomponenten der Formel D-NH_2 sind beispielsweise:

- 15 Anilin, o-, m-, p-Toluidin, o-, m-, p-Chloranilin, o-, m-, p-Anisidin, o-, m-, p-Nitroanilin, 2-Nitro-4-methyl-anilin, 3-Nitro-4-methylanilin, 2-Nitro-4-chloranilin, 2-Methyl-5-nitroanilin, 2-Methyl-4-nitroanilin, 2-Chlor-4-nitroanilin, 4-Nitroanilin-2-methylsulfon, Anilin-o-, m-, p-sulfonsäure, 2-Amino-3-chlorbenzolsulfonsäure, 2-Amino-4-chlorbenzolsulfonsäure, 2-Amino-5-chlorbenzol-sulfonsäure, 3-Amino-4-chlorbenzolsulfonsäure, 2-Chlor-5-aminobenzolsulfonsäure, 2-Amino-5-methylbenzolsulfon-säure, 2-Methyl-5-aminobenzolsulfonsäure, 2-Methyl-4-aminobenzolsulfonsäure, 2-Amino-5-methoxybenzolsulfon-säure, 2-Methoxy-5-aminobenzolsulfonsäure, 2-Amino-4-chlor-5-methylbenzolsulfonsäure, 2-Amino-4-methyl-5-chlorbenzolsulfonsäure, 2-Amino-5-nitrobenzolsulfonsäure, 3-Nitro-4-aminobenzolsulfonsäure, Anilin-2,4- und -2,5-di-sulfonsäure, 2-Amino-4,5-disulfotoluol, 2-Amino-3,5-di-sulfochlorbenzol, 2-Amino-3,5-disulfotoluol, 2-Amino-3,5-dimethylbenzolsulfonsäure, 4-Amino-2,5-disulfoanisol,

2-Amino-4-acetaminobenzolsulfonsäure, 2-Amino-5-acet-
aminobenzolsulfonsäure, o-, m-, p-Aminobenzoësäure so-
wie deren C₁-C₄-Alkylester, Anilin-3- und -4-sulfonamid,
o- und p-Aminobenzonitril, Acetmetamin- und Acetpara-
minsäure, Gelb- und Digelbsäure, 2-(3'-Phenyl-1',2',4'-
oxdiazolyl-5')-anilin-4-sulfonsäure, 2'-(3'-Methyl-1',
2',4'-oxdiazolyl-5')-anilin-4-sulfonsäure, 2-[3'-(2"-
Sulfophenyl)-1',2',4'-oxdiazolyl-5']-4-nitroanilin,
2-[3'-(2"-Hydroxysulfonylätethyl)-1',2',4'-oxdiazolyl-5']-
4-nitroanilin, 2-[3'-(β-Hydroxysulfonylätethyl)-1',2',4'-
oxdiazolyl-5']-4-sulfoanilin, 2-(3'-Phenyl-1',2',4'-
oxdiazolyl-5')-anilin, 2-(3'-Methyl-1',2',4'-oxdiazolyl-
5')-anilin, 4-Allylsulfonylanilin, 3-Allylsulfonylanilin,
2-Allylsulfonylanilin, 4-(Propenyl-1')-sulfonylanilin,
15 4-Vinylsulfonylanilin, 3-(β-Sulfatoätethyl)-sulfonylanilin,
4-(β-Sulfatoätethyl)-sulfonylanilin, 4-(β-Chloräethyl)-
sulfonylanilin, 4-(β-Hydroxy-γ-chlorpropyl)-sulfonyl-
anilin, 4-(3'-Hydroxypropenyl-1')-sulfonylanilin, 4-(β-
Sulfopropyl)-sulfonylanilin, 4-(β-Sulfo-γ-hydroxypropyl)-
20 sulfonylanilin, 2-Amino-5-sulfobenzoësäure, 3-Amino-6-
nitrobenzoësäure, 3-Nitro-4-aminobenzoësäure, 2-[3'-
Amino-4'-sulfo)-phenyl-1']-4,6-dichlortriazin, 2-[4'-
Amino-3'-sulfo)-phenyl-1']-4,6-dichlortriazin, 2-[3'-
Amino-4',6'-disulfo)-phenyl-1']-4,6-dichlortriazin, 2-
25 [(4'-Amino-2',5'-disulfo)-phenyl-1']-4,6-dichlortriazin,
2-Naphthylamin-1-sulfosäure, 2-Naphthylamin-1,5-disulfo-
säure, 2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure, 2-Naphthylamin-
4,8-disulfosäure, 2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure,
1-Naphthylamin-2-sulfosäure, 1-Naphthylamin-3-sulfosäure,
30 1-Naphthylamin-4-sulfosäure, 1-Naphthylamin-6-sulfosäure,
1-Naphthylamin-7-sulfosäure, 1-Naphthylamin-3,7-disulfo-
säure, 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure oder 1-Naphthyl-
amin-4,6,8-trisulfosäure.

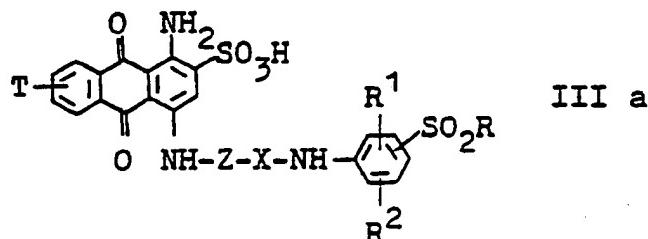
BASF Aktiengesellschaft

- 12 -

O.Z. 0050/034202

Die Farbstoffe der Anthrachinonreihe entsprechen vorzugsweise den allgemeinen Formeln III a oder III b

5

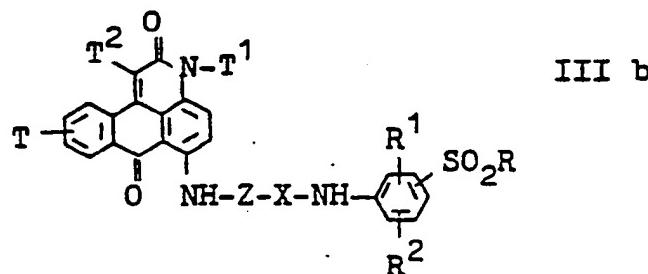


III a

10

oder

15



III b

in denen

T Wasserstoff, Chlor oder Hydroxysulfonyl,

T¹ und T² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl und

Z eine direkte Bindung oder eine Alkylen-, Cycloalkylen-, Aralkylen- oder Arylengruppe bedeuten und

R, R¹, R² und X die angegebene Bedeutung haben.

25

Gruppen Z sind beispielsweise:

$-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}_3\text{H}_6-$, $-\text{C}_4\text{H}_8-$, $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-$, $\text{--}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}_6\text{H}_4}\text{--}$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$,

30

$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$, $\text{--}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}_6\text{H}_4}\text{--}$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ oder $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$,
 $(\text{CH}_3)_m$ $(\text{CH}_3)_m$

wobei m 1, 2 oder 3 ist.

35

Die reaktiven Reste X können bei den Azofarbstoffen sowohl im Diazokomponententeil als auch in der Kupplungskomponente stehen, sie sind über Stickstoff in Form von -NH- oder -N-Alkyl- gebunden, Alkyl hat dabei vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome und kann durch Hydroxy, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Cyan substituiert sein. Die Reste X stammen im einzelnen beispielsweise von folgenden Verbindungen:

Acryloylchlorid, β-Chlorpropionylchlorid, β-Brompropionylchlorid, Chloracetylchlorid, α,β-Dichlorpropionylchlorid, 2,3-Dichlorchinoxalin-5-carbonylchlorid, 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonylchlorid, 2,3-Dichlorchinazolin-5- oder 6-sulfonylchlorid, 2,4-Dichlorchinazolin-6- oder -7-sulfonylchlorid, 2,4,6-Trichlorchinazolin-7- oder -8-sulfonylchlorid, 2,4,7- oder 2,4,8-Trichlorchinazolin-6-sulfonylchlorid, 2,4-Dichlorchinazolin-6-carbonylchlorid, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonylchlorid, 4-Vinylsulfonylanilin, 4-(β-Chloräthyl)-sulfonylanilin, 4-(β-Hydroxyäthyl)-sulfonylanilin, 3- und 4-(β-Sulfatoäthyl)-sulfonylanilin, 1-Phenyl-4-(carbonylchlorid)-4,5-dichlor-6-pyridazon, 2,4,6-Trichlorpyrimidin, 2,4,6-Trichlor-5-methylpyrimidin, 2,4,6-Tribrom-5-cyanpyrimidin, 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin, 2,4,6-Trifluorpyrimidin, 2,4,6-Trifluor-5-chlorpyrimidin.

Insbesondere seien genannt:
Cyanurfluorid, Cyanurchlorid, Cyanurbromid, 2,4-Dichlor-6-methyltriazin, 2,4-Dichlor-6-phenyltriazin sowie die primären Kondensationsprodukte von Cyanurfluorid, -chlorid und -bromid mit Ammoniak, Aminen, organischen Hydroxy- und Mercaptoverbindungen, also z. B.: Methanol, Äthanol, Isopropanol, Phenol, α-Naphthol, β-Naphthol,

BASF Aktiengesellschaft

- 14 -

O.Z. 0050/034202

Chlorphenolen, Cresolen, sulfonierte Phenolen,
 Thiophenol, Thioglycolsäure, Methylmercaptan, Dime-
 thyldithiocarbaminsäure, 2-Mercaptobenzthiazol,
 Thioacetamid, Methylamin, Äthylamin, n-Propyl-
 5 amin, Dimethylamin und Diäthylamin, β -Hydroxyäthylamin,
 Di-(β -Hydroxyäthyl)-amin, Piperidin, Morpholin, β -Meth-
 oxyäthylamin, β -(4-Sulfophenyl)-äthylamin, Aminoessig-
 säure, N-Methylaminoessigsäure, Taurin, N-Methyltaurin,
 Anilin, N-Methylanilin, Toluidin, Anisidin, Anilin-2,5-,
 10 2,4- und 3,5-Disulfonsäure, Anilin-o-, m- und p-sulfon-
 säure, N-Methylanilin-o-, m- und p-Sulfonsäure, o-, m-
 und p-Aminobenzoësäure, 4- und 5-Sulfo-2-aminobenzoë-
 säure, 2-Aminotoluol-4-sulfonsäure, 5-Amino-2-hydroxy-
 benzoësäure, β -Aminoäthansulfonsäure, N-Methylamino-
 15 äthansulfonsäure, Mono- und Disulfonsäuren von 1-Amino-
 und 2-Aminonaphthalin, 4-Allylsulfonylanilin, 3-Allyl-
 sulfonylanilin, 4-(Propenyl-1')-sulfonylanilin, 4-Vinyl-
 sulfonylanilin, 3-(p-Sulfatoäthyl)-sulfonylanilin, 4-
 (β -Sulfatoäthyl)-sulfonylanilin, 4-(β -Chloräthyl)-sul-
 fonylanilin, 4-(β -Hydroxy- γ -chlorpropyl)-sulfonylanilin,
 20 4-(3'-Hydroxypropenyl-1')-sulfonylanilin, 4-(β -Sulfo-
 propyl)-sulfonylanilin, 4-(β -Sulfo- γ -hydroxypropyl)-
 sulfonylanilin, 4-Vinylsulfonylanilin, 3-(β -Sulfato-
 äthyl-sulfonylanilin, 4-(β -Sulfatoäthyl)-sulfonylanilin
 25 oder 4-(β -Chloräthyl)-sulfonylanilin.

Reste R sind beispielsweise:

-CH₂CH=CH₂, -CH=CH-CH₃, -CH₂-CHOHCH₂Cl, -CH=CH-CH₂Cl,
 -CH=CH-CH₂OH, -CH=CH-CH₂-O-CH₃, -CH=CH-CH₂-O-C₂H₅,
 30 -CH=CH-CH₂-O-C₃H₇(n, i) oder -CH₂_W-CH-CH₂-R³ wobei R³
 = H, OH oder C₁- bis C₃-Alkyl und W Hydroxylsulfonyl

oder gegebenenfalls substituiertes Alkoxy oder Dialkylamino sind.

Reste W sind beispielsweise:

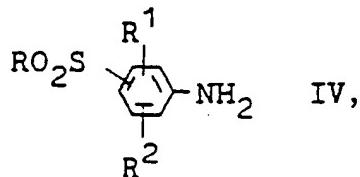
5 OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , OC_4H_9 , $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$, $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$,
 $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$, $\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$,
 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, N 

oder $\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}$ .

10

Zur Herstellung von Verbindungen der Formel I kann man die Komponenten in an sich bekannter Weise miteinander umsetzen. Beispielsweise kann man eine Diazoniumverbindung eines Amins der Formel IV

15



20

wobei R, R¹ und R² die angegebene Bedeutung haben, mit einer Kupplungskomponente der Formel



25

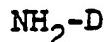
umsetzen; der Rest X kann dabei in der Kupplungskomponente stehen oder nachträglich eingeführt werden. Für diesen Fall entspricht das Amin der Formel IV der Diazokomponente DNH_2 . Zur Herstellung einer Gruppe von Disazoverbindungen der Formel II, die den Rest D-N=N- enthält, kann man zunächst eine Diazoniumverbindung eines aromatischen Amins der Formel

35

BASF Aktiengesellschaft

- 16 -

O.Z. 0050/034202



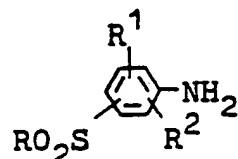
mit einer zweifach kuppelnden Kupplungskomponente der.

5 Formel



umsetzen und anschließend eine Diazoniumverbindung eines

10 Amins der Formel

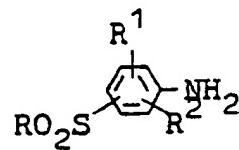


nach bekannten Methoden aufkuppeln; dabei kann die reaktive Gruppe X bereits in der Aminkomponente NH₂-D stehen oder nachträglich eingeführt werden.

20

Besondere Bedeutung kommt der Herstellung einer weiteren Gruppe von Disazoverbindungen der Formel II zu, die den Rest D-N=N- enthält. Man kann dabei zunächst eine Diazoniumverbindung eines Amins der Formel

25

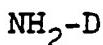


30 mit einer zweifach kuppelnden Kupplungskomponente der Formel



35

Umsetzen und anschließend ein diazotiertes aromatisches Amin der Formel



5

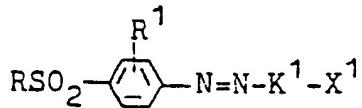
nach bekannten Methoden aufkuppeln; dabei kann die reaktive Gruppe X bereits in der Aminkomponente $\text{NH}_2\text{-D}$ stehen oder nachträglich eingeführt werden.

- 10 Die Herstellungsmethoden, d. h. auch Variationen der angegebenen Herstellungsweise sind im Prinzip bekannt und bieten gegenüber diesen Methoden keine Besonderheiten. Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und Pro-
15 zente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

- Die Verbindungen der Formel I eignen sich zum Färben von hydroxylgruppenhaltigen Substraten und von Polyamiden
20 und ergeben je nach Konstitution gelbe bis blaue Färbungen, die sich im Allgemeinen durch gute Ausgiebigkeit und gute Echtheiten, wie Naß- und Lichtechtheit auszeichnen. Als Substrate sind insbesondere Baumwolle und Wolle zu nennen.
25 Als Färbeverfahren kommen je nach reaktivem Rest alle gebräuchlichen Verfahren in Betracht.

Von besonderer Bedeutung ist z. B. eine Gruppe von Verbindungen der Formel I a

30



35

"in der

K¹ der Rest einer sulfonsäuregruppenhaltigen Kupp-
lungskomponente der Aminonaphtholsulfonsäure-,
Aminonaphthalinsulfonsäure - oder durch Arylazo

5 substituierten Aminonaphtholsulfosäurerreihe
oder ein Pyrazolonrest und

x¹ ein Triazinylaminorest ist und

R und R¹ die angegebene Bedeutung haben.

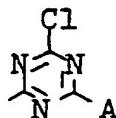
10 Vorzugsweise ist R -CH₂CH=CH₂, -CH₂-CH-CH₃, -CH=CH-CH₃,
SO₃H
-CH=CH-CH₂OH, -CH₂CH-OH-CH₂-Cl oder -CH₂-CH-CH₂-OH.
SO₃H

15 Bevorzugte Reste K¹ stammen beispielsweise von folgen-
den Verbindungen:

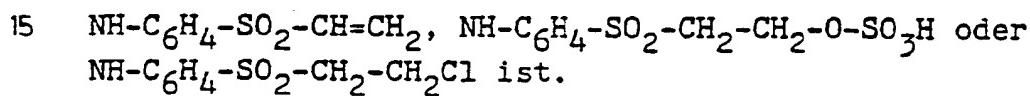
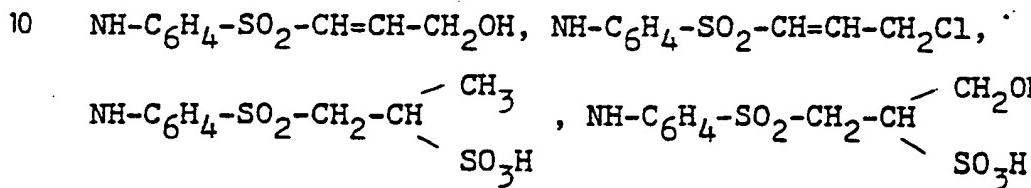
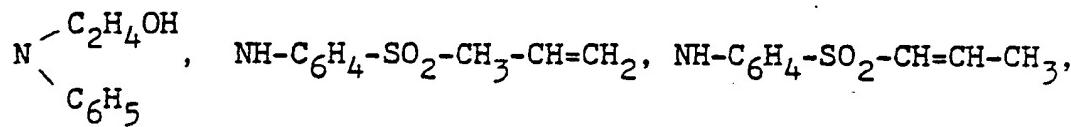
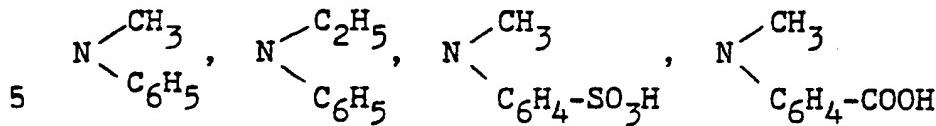
2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-N-Methyl-
amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-N-Methyl-
amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Amino-8-

20 hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxy-
naphthalin-3,6- und 4,6-disulfonsäure, 1-Amino-2-(2'-
sulfo-4'-aminophenylazo)-8-hydroxy-3,6-disulfonsäure
oder 1-Amino-2-(2'-sulfo-5'-aminophenylazo)-8-hydroxy-
3,6-disulfonsäure.

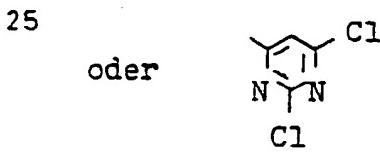
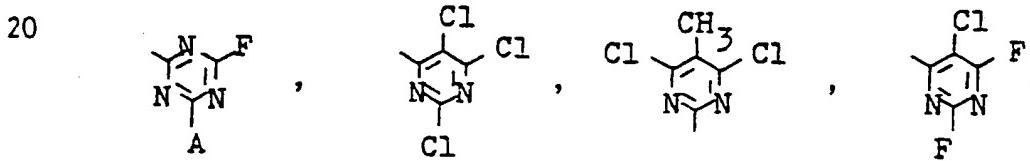
25 Bevorzugte Reste X¹ sind beispielsweise:



wobei A z. B. Cl, OCH₃, O-C₂H₅, O-C₃H₇(i), O-C₆H₅, CH₃, C₆H₅, NH₂, NH-C₆H₅, NH-C₆H₄-SO₃H, NH-C₁₀H₆-SO₃H,



Weiterhin sind bevorzugt:

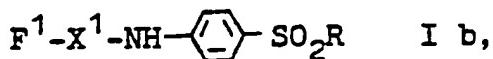


- Allgemein bevorzugt sind Disazofarbstoffe der Formel Ia.
30 Eine weitere Gruppe von bevorzugten Farbstoffen entspricht
der allgemeinen Formel Ib

BASF Aktiengesellschaft

- 20 -

O.Z. 0050/034202



5 in der

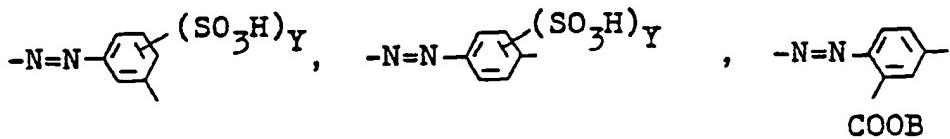
F^1 der Rest eines Mono- oder Disazofarbstoffes ist
und

X^1 und R die angegebene Bedeutung haben.

10 Die Reste F^1 entsprechen vorzugsweise den Formeln

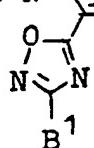
- a) Naphtholsulfosäure \leftarrow Diazokomponente -NH-
- b) Aminonaphtholsulfosäure \longrightarrow Diazokomponente -NH-
- c) Aminonaphthalinsulfosäure \leftarrow Diazokomponente -NH-
- 15 d) Diazokomponente \longrightarrow Aminonaphtholsulfosäure \leftarrow
Diazokomponente -NH-
- e) Diazokomponente \longrightarrow Pyrazolon -NH-

Die Diazokomponenten enthalten vorzugsweise Reste der
20 Formeln



25

sowie $-N=N-\text{C}_6\text{H}_4-$ wobei



30

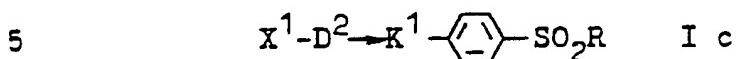
Y die Zahlen 1 oder 2 bedeutet und B und B^1 die angegebene Bedeutung haben.

BASF Aktiengesellschaft

- 21 -

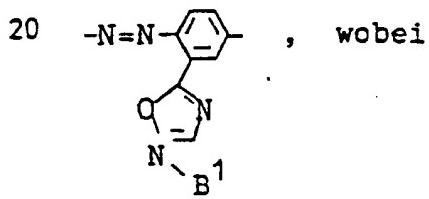
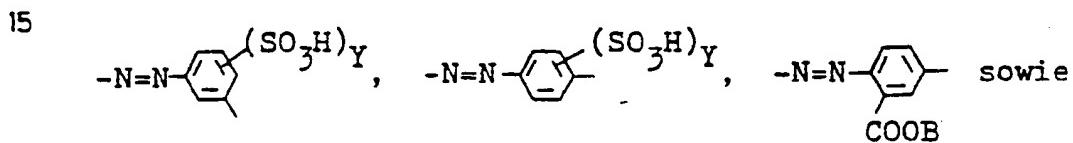
O.Z. 0050/034202

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffe der allgemeinen
Formel I c



in der
D² der Rest einer Diazokomponente der Anilinreihe
ist, die Kupplungskomponente K¹ aus der Pyrazolon-
reihe stammt und R die angegebene Bedeutung hat.
10

Die Diazokomponente D enthält vorzugsweise Reste der
Formeln



25 Y die Zahlen 1 oder 2 bedeutet und
B und B¹ die angegebene Bedeutung haben.

Als besonders wertvolle Kupplungskomponenten bei den
Farbstoffen der Formel I c seien z. B. genannt:
30 1-(4'-Allylsulfonylphenyl)-3-carboxypyrazolon-5,
1-(3'-Allylsulfonylphenyl)-3-carboxypyrazolon-5,
1-[4'-(β-Sulfopropyl)-sulfonyl]-3-carboxypyrazolon-5,
1-[4'-(β-Sulfo-γ-hydroxypropyl)-sulfonylphenyl]-

BASF Aktiengesellschaft

- 22 -

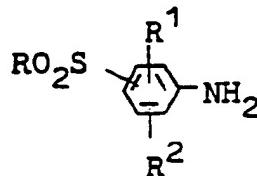
O.Z. 0050/034202

5 "3-carboxypyrazolon-5, 1-[4'-(β -Hydroxy- γ -chlorpropyl)-sulfanylphenyl]-3-carboxypyrazolon-5,
 1-[4'-Propenyl-1"]-sulfonylphenyl]-3-carboxypyrazolon-5,
 1-[4'-(3"-Hydroxypropenyl-1")-sulfonylphenyl]-3-carboxy-
 5 pyrazolon-5
 sowie die entsprechenden in 3-Stellung durch Carbonamido oder Methyl substituierten Verbindungen.

10 Die oben genannten Pyrazolone können wie folgt hergestellt werden:

Zu 0,5 Mol eines diazotierten Amins der allgemeinen Formel

15



20 werden 107 Teile Acetylbernsteinsäuredimethylester, der in 700 Teilen Wasser mit Hilfe eines handelsüblichen Netzmittels emulgiert wurde, gegeben. Durch Einstellen eines schwach sauren pH-Bereiches wird die Reaktion zu Ende geführt. Die Reaktionsmischung wird 25 mit 120 Teilen Natriumhydroxid versetzt und bis zur Vollständigkeit der Cyclisierung bei pH 13 gerührt. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffe können sowohl die im stark sauren pH-Bereich isolierten Pyrazolone selbst, als auch die rohen Syntheselösungen eingesetzt werden.

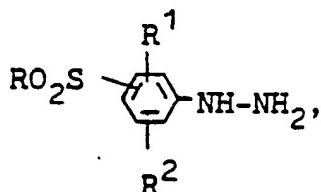
35

Daneben können die oben genannten Pyrazolone auch wie folgt dargestellt werden:

0,25 Mol eines Hydrazins der allgemeinen Formel

5

10



0,25 Mol Acetessigsäureäthylester und 250 Teile Äthanol werden zwei Stunden zunächst bei 50 °C, dann 2 Stunden bei 80 °C erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und löst den Rückstand in 120 Teilen Essigsäureäthylester. Nach dem Abkühlen wird das gebildete 3-Methyl-pyrazolon abgesaugt und mit Isopropanol gewaschen.

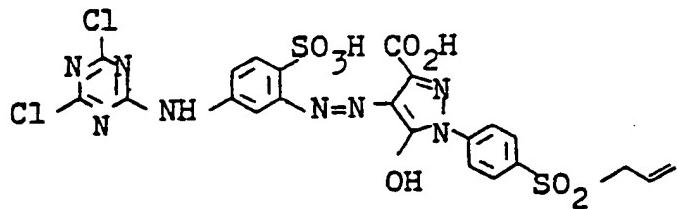
20 Beispiel 1

Die neutrale Lösung aus 18,8 Teilen 1,3-Phenyldiamin-4-sulfösäure in 330 Teilen Wasser wird einer Suspension von 19,1 Teilen Cyanurchlorid in 200 Tl. Eiswasser zugesetzt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Soda bei 7 und die Temperatur bei 0 °C gehalten. Nach Beendigung der Kondensation wird mit 50 Teilen Salzsäure ($d = 1,09$) und 6,9 Teilen Natriumnitrit in 30 Teilen H₂O versetzt und 2 Stunden bei 0 - 3 °C gerührt. Die Diazokomponente wird mit einer neutralen Lösung von 32 Teilen 1-(4'-Allylsulfonylphenyl)-3-carboxypyrazolon-5 in 200 Teilen Wasser versetzt und die Kupplung bei pH 6 - 7 durch

35

5 Zugabe von Trinatriumphosphat zu Ende geführt. Die Ausfällung des Farbstoffes wird durch Zugabe von Natriumchlorid vervollständigt. Nach der Isolierung und Trocknung erhält man 70 Teile eines gelben Pulvers, das Baumwolle in brillanten, grünstichig gelben Farbtönen färbt.

10



15

Beispiel 2

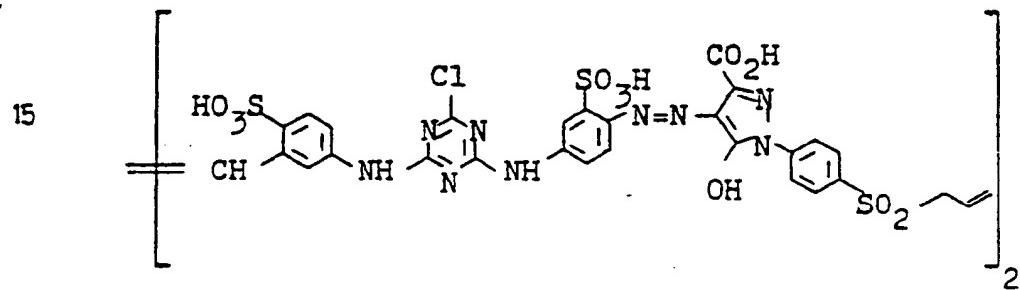
20 Einen Farbstoff mit ähnlichen Eigenschaften erhält man, wenn statt der in Beispiel 1 verwendeten Kupplungskomponente 1-(2'-Chlor-4-allylsulfonylphenyl)-3-carboxypyrazolon-5 eingesetzt wird.

Beispiel 3

25 Zu einer neutralen Lösung von 32 Teilen 1-(4'-Allylsulfonylphenyl)-3-carboxypyrazolon-5 in 200 Teilen Wasser werden 21,8 Teile diazotierte 4-Nitroanilin-2-sulfosäure gegeben. Der pH der Mischung wird bis zur Vollständigkeit der Kupplung bei 2 - 3 gehalten und danach auf 7 angehoben. Nun wird mit 13 Teilen Natriumsulfid in der üblichen Weise reduziert und danach der

35

15 Sulfidüberschuß mit 24 Teilen Wasserstoffperoxid (50%ig) zerstört. Die auf 0 °C gekühlte Reaktionslösung wird mit 18,7 Teilen Cyanurchlorid in 200 Teilen Eiswasser versetzt, und der pH durch Zugabe von 10 %iger Sodalösung
 5 bei 4 - 5 gehalten. Sobald keine freien Aminogruppen mehr nachweisbar sind, werden 18,5 Teile 4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfosäure zugegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 30 - 40 °C in neutralem pH-Bereich, der durch Zugabe von verdünnter Natronlauge gehalten wird,
 10 gerührt. Der nach Fällung mit Kaliumchlorid und Trocknung bei 60 °C im Vakuum erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle in brillanten, rotstichig gelben Farbtönen.



20

Beispiel 4

Einen Farbstoff mit ähnlichen Eigenschaften erhält man,
 25 wenn statt der in Beispiel 3 verwendeten Kupplungskomponente 1-(2'-Methyl-4'-allylsulfonylphenyl)-3-carboxypyrazolon-5 eingesetzt wird.

30

35

Beispiel 5

300 ml einer neutralen Lösung des Additionsproduktes von 21,4 Teilen 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfon-
5 säure und 22,1 Teilen 4-Allylsulfonylisocyanat werden mit 25 Teilen Natriumacetat versetzt. Anschließend wird die salzsauer diazotierte Suspension des Monokondensationsproduktes aus 19,6 Teilen 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure und 19,8 Teilen Cyanurchlorid bei 0 - 5 °C
10 zugefügt und mit Natriumbicarbonat bei pH 5 - 5,5 gekuppelt. Das Reaktionsgemisch wird danach mit der neutralen Lösung von 17,3 Teilen Anilin-3-sulfonsäure ver-
setzt und bei 50 °C und pH 7 gerührt. Der entstandene Monochlortriazinfarbstoff wird abgesaugt und getrocknet.
15 Er färbt Baumwolle in brillanten orangen Tönen.

Beispiel 6

20 Ersetzt man die in Beispiel 5 verwendete 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure durch 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle in scharlachroten Tönen färbt.

25

Beispiel 7

Die salzsauer diazotierte Suspension des Monokondensationsproduktes aus 19,8 Teilen Cyanurchlorid und 30 19,6 Teilen 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure wird bei 0 - 5 °C zu 200 Teilen einer neutralen Lösung des Additionsproduktes von 29,7 Teilen 1-Amino-8-hydroxy-

5 naphthalin-3,6-disulfonsäure und 22,1 Teilen 4-Allyl-sulfonylisocyanat gegeben und mit Trinatriumphosphat bei pH 4 - 5 gekuppelt. Der Farbstoff wird aus neutraler Lösung mit Siedesalz abgeschieden und durch Zerstäubungstrocknung getrocknet. Man erhält ein dunkelrotes Pulver, das Baumwolle in brillanten, blaustrichig roten Tönen mit guter Naßechtheit färbt.

10 Beispiel 8

15 Die salzsauer diazotierte Suspension von 10,9 Teilen 4-Nitranilin-2-sulfonsäure wird zur neutralen Lösung von 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure gegeben und bei pH 2 gekuppelt. Der rote Azo-farbstoff wird bei 50 °C mit 6,2 Teilen Schwefelnatrium (60 %ig) reduziert, anschließend das überschüssige Sulfid mit 10 Teilen Wasserstoffsperoxid (50 %ig) oxidiert. Das abgekühlte, schwach saure Reaktionsgemisch wird mit 9,6 Teilen Cyanurchlorid versetzt und bei pH 6 acyliert. Anschließend werden 10,3 Teile 4-Allylsulfonylanilin zugefügt und bei 50 - 60 °C und pH 6,5 kondensiert. Aus neutraler Lösung wird der Farbstoff mit Siedesalz gefällt und getrocknet. Er färbt 20 Baumwolle in violetten Tönen mit guter Naßechtheit.

25

Beispiel 9

30 Ersetzt man die in Beispiel 8 verwendete 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure durch 1-Benzoyl-amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, so erhält man einen Farbstoff mit ähnlichen Eigenschaften.

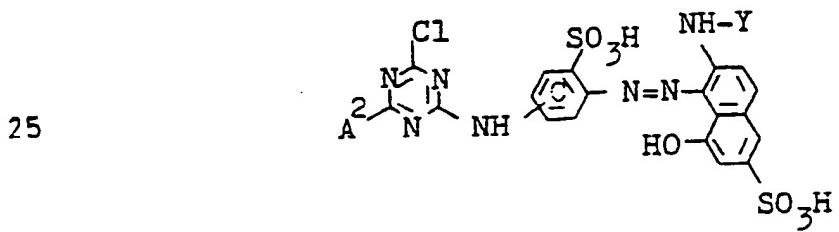
Beispiel 9

Das Monokondensationsprodukt aus 18,8 Teilen 1,3-Phenylendiaminsulfonsäure und 19 Teilen Cyanurchlorid wird
 5 salzsauer diazotiert, mit einer Suspension von 23,7 Teilen 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure versetzt
 und sauer gekuppelt. Es werden 19,7 Teile 4-Allylsulfonylanilin zugefügt und bei 50 - 60 °C und pH 6 - 7
 kondensiert. Aus neutraler Lösung wird der Farbstoff
 10 mit Siedesalz gefällt und getrocknet. Auf Wolle erhält man brillante, gelbstichig rote Färbungen mit guter
 Naß- und Lichtechntheit.

Beispiel 10

Ersetzt man das in Beispiel 9 verwendete 4-Allylsulfonylanilin durch 4-(β -Sulfopropyl)-sulfonylanilin, so erhält man einen Farbstoff mit ähnlichen Eigenschaften.

20 In der folgenden Tabelle sind weitere, der allgemeinen Formel



entsprechende Farbstoffe aufgeführt:

30

35

0031099

BASF Aktiengesellschaft

- 29 -

O.Z. 0050/034202

5
10
15
20
25
30
35

Tabelle 1

Bsp.	A^2	Verknüpfung im Ring C	Y	Farbton
11	3-Allylsulfonylanilin	1,3-	$-C_2H_4OH$	blaustichig rot
12	4-Allylsulfonylanilin	"	"	"
13	"	"	"	"
14	"	1,4-	$-CH_3$	bordo
15	"	"	$-C_2H_4OH$	"
			$-CH_3$	

Beispiel 16

Zu einer salzsauer diazotierten Lösung von 101,5 Teilen 4-Allylsulfonylanilin werden 1200 Teile einer neutralen
5 Lösung von 160 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure in 1000 Teilen Eis-/Wasser-Mischung getropft und über Nacht bei pH 1 gekuppelt. Zu dem dunkelroten Monoazofarbstoff wird die salzsauer diazotierte Suspension des Monokondensationsproduktes aus 97,8 Teilen
10 1,3-Phenyldiamin-4-sulfonsäure und 99 Teilen Cyanurchlorid gegeben und mit 220 Teilen Trinatriumphosphat · 12H₂O bei pH = 6,5 - 7 gekuppelt. Es wird klärfiltriert und der Farbstoff mit Siedesalz abgeschieden.
Das Preßgut wird durch Zerstäubungstrocknung getrocknet.
15 Man erhält ein schwarzes Pulver, das Baumwolle in tiefen Marineblautönen färbt.

Beispiel 17

20 Einen ähnlichen Farbstoff erhält man, wenn das Reaktionsgemisch des Farbstoffs aus Beispiel 16 mit 120 Teilen conc. NH₃ bei 50 °C behandelt wird.

25

Beispiel 18

Einen ähnlichen Farbstoff wie in Beispiel 17 erhält man,
wenn anstelle der in Beispiel 16 verwendeten 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure als Kupplungskomponente 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure eingesetzt wird. Der Farbstoff färbt Wolle in tiefen Marineblautönen mit hoher Lichtechtheit.

35

Beispiel 19

Die Suspension des durch saure Kupplung von 10,2 Teilen 4-Allylsulfonylanilin auf 16 Teile 1-Amino-8-hydroxy-

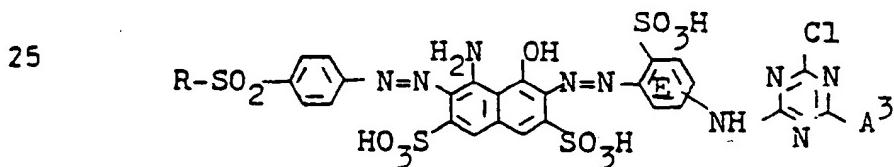
5 naphthalin-3,6-disulfonsäure entstandenen Monoazofarbstoffs wird mit der salzsauer diazierten Suspension von 11 Teilen 4-Nitroanilin-2-sulfonsäure versetzt und durch Zugabe von 2n Natriumcarbonatlösung der pH-Wert auf 6,5 - 7 gestellt und ausgekuppelt. Es wird mit

10 5,8 Teilen Schwefelnatrium bei 40 °C reduziert, mit 8 Teilen Wasserstoffsuperoxyd versetzt und 1 Stunde geführt. Die neutrale Lösung wird bei 5 - 10 °C mit

15 9,3 Teilen Cyanurchlorid versetzt und der Acylierungs-pH-Wert mit 2n Natriumcarbonatlösung bei 6 gehalten.

Man neutralisiert mit Ammoniak und versetzt mit 12 Teilen conc. Ammoniak bei 50 °C. Aus neutraler Lösung wird der Farbstoff mit Siedesalz abgeschieden und getrocknet. Man erhält ein schwarzes Pulver, das Baumwolle in tiefen grünstichig blauen Tönen färbt.

20 In der folgenden Tabelle sind weitere Farbstoffe der allgemeinen Formel



30 aufgeführt, die analog hergestellt werden:

0031099

BASF Aktiengesellschaft

- 32 -

O.Z. 0050/034202

Tabelle 2

Bsp.	R	Verknüpfung in Ring E	A ¹	Farbton	
				5	10
20	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	1,3-	Anilin-3-sulfonsäure	marineblau	
21	"	1,3-	Anilin-4-sulfonsäure	"	
22	"	1,3-	4-Methylamino- benzolsulfonsäure	"	
23	"	1,3-	Anilin-2-carbonsäure	"	
24	"	1,3-	Anilin-3-carbonsäure	"	
25	"	1,3-	Anilin-4-carbonsäure	"	
26	"	1,3-	Anilin-2,5-disulfon- säure	"	
27	"	1,3-	Anilin-2,4-disulfon- säure	"	
28	"	1,3-	Anilin	"	
29	"	1,3-	N-Methylanilin	"	
30	"	1,3-	2-(N-Methylamino)- benzolcarbonsäure	"	

0031099

BASF Aktiengesellschaft

- 33 -

O.Z. 0050/034202

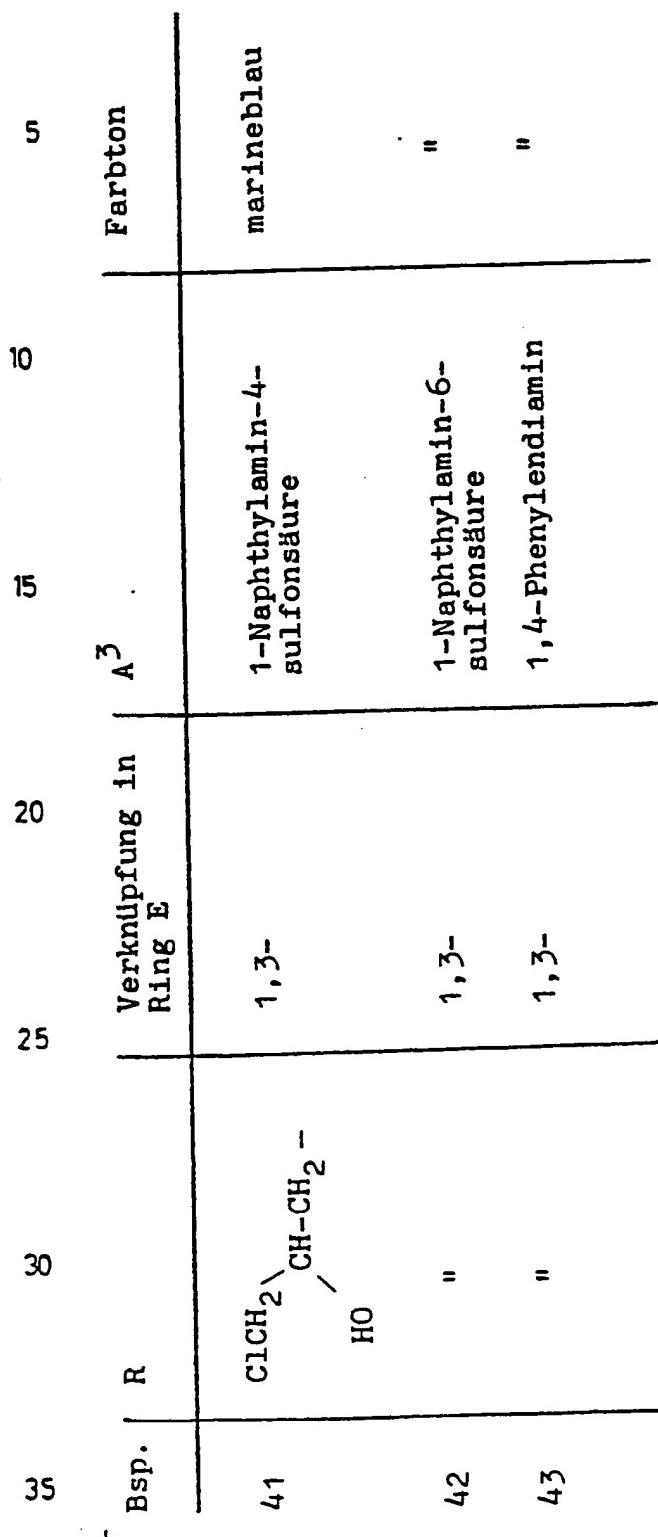
Bsp.	R	Verknüpfung in Ring E	λ^3	Farbton	5	
					25	26
31	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^-$	1,3-	N-Methyltaurin	marineblau		
32	"	1,3-	o-Tolidin	"		
33	"	1,3-	1-Naphthylamin- 4-sulfonsäure	"		
34	"	1,3-	1-Naphthylamin- 6-sulfonsäure	"		
35	$\text{CH}_3\backslash \text{CH}-\text{CH}_2^-$ HO_3S	1,3-	Chlor	"		
36	"	1,3-	N-Methylanilin	"		
37	"	1,3-	4-Allylsulfonylanilin	"		
38	$\text{Cl}-\text{CH}_2\backslash \text{CH}-\text{CH}_2^-$ HO	1,3-	Ammoniak	"		
39	"	1,3-	N-Methylanilin	"		
40	"	1,3-	Anilin-3-sulfonsäure	"		

0031099

BASF Aktiengesellschaft

- 34 -

O.Z. 0050/034202



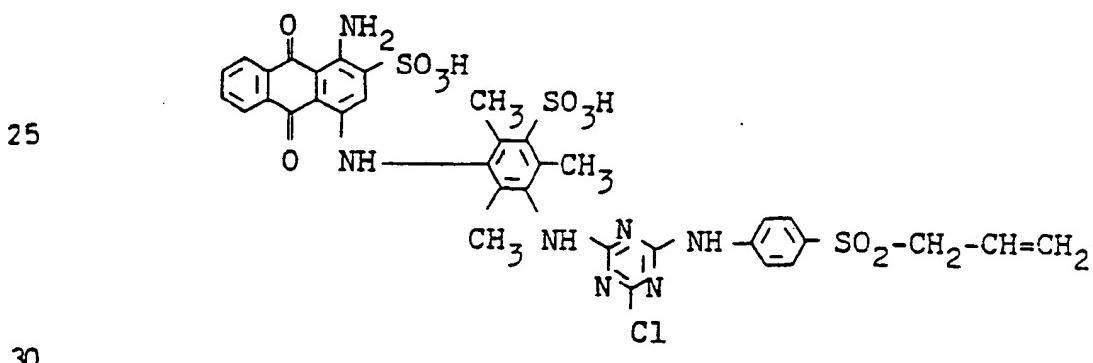
Beispiel 44

530 Teile 1-Amino-2-sulfo-4-(2',4',6'-trimethyl-3'-amino-5-sulfophenylamino)-anthrachinon werden in 5000 Teilen Wasser suspendiert und mit 94 Teilen 50 %iger Natronlauge auf pH 7 gestellt.

Bei 0 - 5 °C gibt man dann eine feine Suspension von 205 Teilen Cyanurchlorid in 1200 Teilen Eiswasser zu.
10 Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wird durch Zugabe von insgesamt 460 Teilen einer 10 %igen Sodalösung 4 Stunden lang bei 6 - 7 gehalten.

15 Man fügt danach eine Suspension von 258 Teilen 4-Allyl-sulfonylanilin in 2000 Teilen Wasser zu, erhöht die Temperatur auf 35 - 40 °C und hält den pH mit 440 Teilen 10 %iger Sodalösung bei 6 - 7. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stunden nachgerührt und nach dem Abkühlen filtriert.

20 Der Farbstoff der Formel



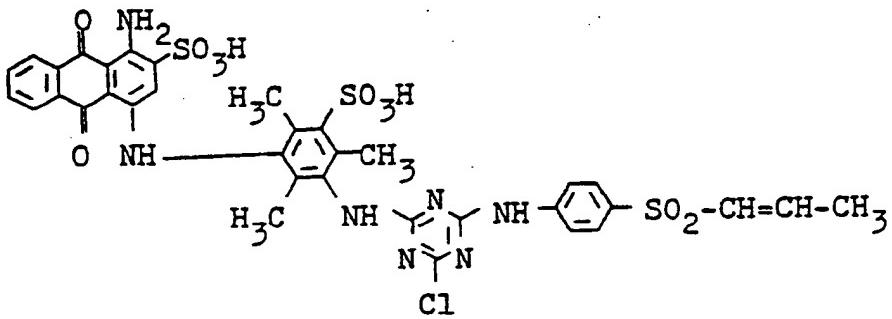
wird durch Zugabe von 2000 Teilen NaCl ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Man isoliert 998 Teile des salzhaltigen Farbstoffs, der Wolle und Baumwolle in rotstichig blauen Tönen färbt.

5

Beispiel 45

Man verfährt wie in Beispiel 44. Anstelle von 4-Allylsulfonylanilin setzt man 4-(Propenyl-1')-sulfonylanilin ein. Man isoliert 1050 Teile des salzhaltigen Farbstoffs der Formel

15



20

der auf Wolle ähnliche Färbungen wie der Farbstoff aus Beispiel 44 ergibt.

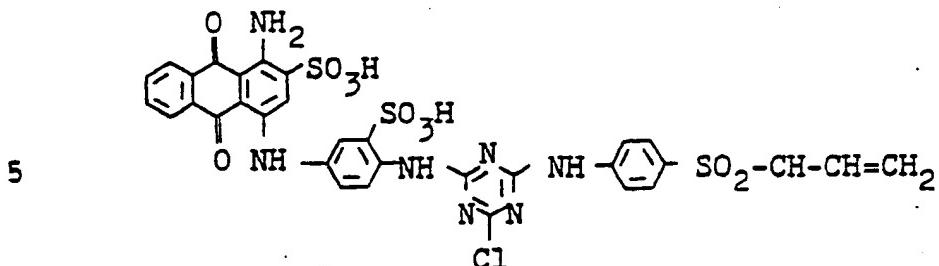
25

Beispiel 46

Man verfährt wie in Beispiel 44. Als Ausgangsprodukt dient 1-Amino-2-sulfo-4-(3'-sulfo-4'-aminophenylamino)-anthrachinon. Man isoliert einen Farbstoff der Formel

35

L

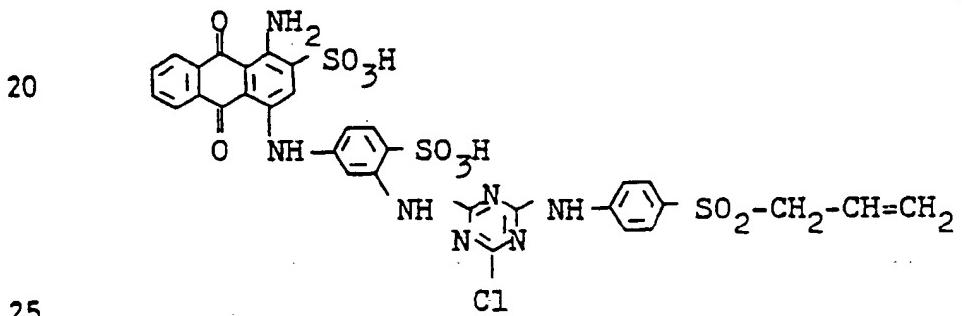


der Wolle in grünstichig blauen Tönen färbt.

10

Beispiel 47

Man verfährt wie in Beispiel 44. Als Ausgangsprodukt
 15 dient 1-Amino-2-sulfo-4-(3'-amino-4'-sulfophenyl-
 amino)-anthrachinon. Man isoliert den Farbstoff der
 Formel



25

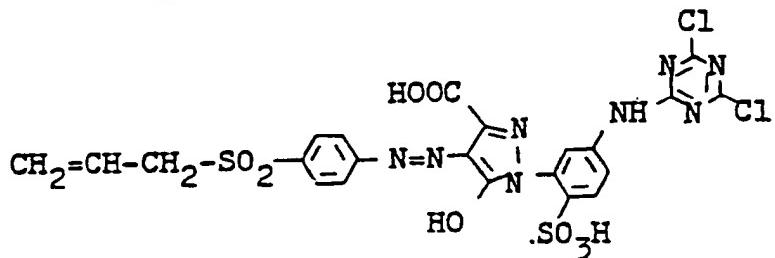
der Wolle in neutralen Blautönen färbt.

30

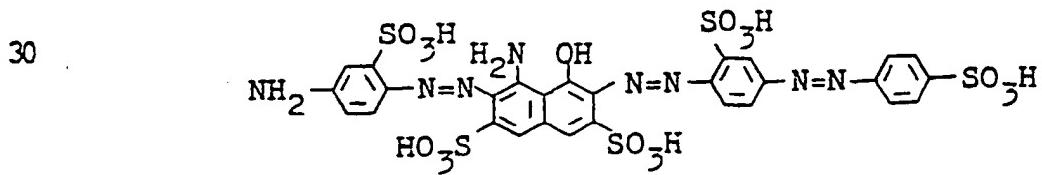
35

Beispiel 48

Die salzsauer diazotierte Lösung von 19,7 Teilen 4-Allylsulfonylanilin wird bei 0 - 5 °C und pH = 5 - 6 zu einer
 5 Lösung von 29,9 Teilen 1-(2'-Sulfo-5'-aminophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon gegeben und gekuppelt. Der gelbe Monoazofarbstoff wird anschließend mit einer Suspension von 18,8 Teilen Cyanurchlorid versetzt und bei pH = 6 acyliert. Der gebildete Dichlortriazinfarbstoff wird.
 10 isoliert; er entspricht der Formel:



Die salzsauer diazotierte Suspension von 21,8 Teilen 2-Sulfo-4-nitroanilin wird zu einer Suspension von
 20 31,6 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfinsäure gegeben und stark sauer gekuppelt. Der rote Monoazofarbstoff wird mit der diazotierten Suspension von 35,7 Teilen Digelbsäure versetzt und schwach sauer bis schwach alkalisch zum Trisazofarbstoff gekuppelt. Man
 25 reduziert die Nitrogruppe mit 12 Teilen Schwefelnatrium bei 40 °C und entfernt den Sulfidionenüberschuss mit 16 Teilen Wasserstoffsuperoxyd. Der gebildete Farbstoff entspricht der Formel:



Man vereinigt diesen mit einer Suspension von 50,1 Teilen des oben genannten Monoazofarbstoffs, erwärmt auf 50 °C und kondensiert bei pH 6. Durch Zugabe von Kaliumchlorid wird der erhaltene Farbstoff abgeschieden und getrocknet. Er färbt Baumwolle in gelbstichig grünen Tönen mit guter Lichtechtheit und sehr guter Naßechtheit.

Beispiel 49

10

Die salzsauer diazotierte Lösung von 19,7 Teilen 4-Allylsulfonylanilin wird zu einer neutralen wäßrigen Lösung von 22 Teilen eines Gemisches aus 1-Amino-naphthalin-6- und -7-sulfonsäure gegeben und bei pH 6 - 7 gekuppelt.

15

Das Reaktionsgemisch wird salzsauer weiterdiazotiert und zu einer wäßrigen Suspension von 58,1 Teilen des sekundären Kondensationsproduktes aus 31,9 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 18,8 Teilen Cyanurchlorid und 10,7 Teilen N-Methylanilin gegeben und neutral gekuppelt. Der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt und getrocknet. Er färbt Wolle in tiefen schwarzen Tönen.

25

Analog zu den beschriebenen Methoden lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen, die Baumwolle im angegebenen Farbton färben.

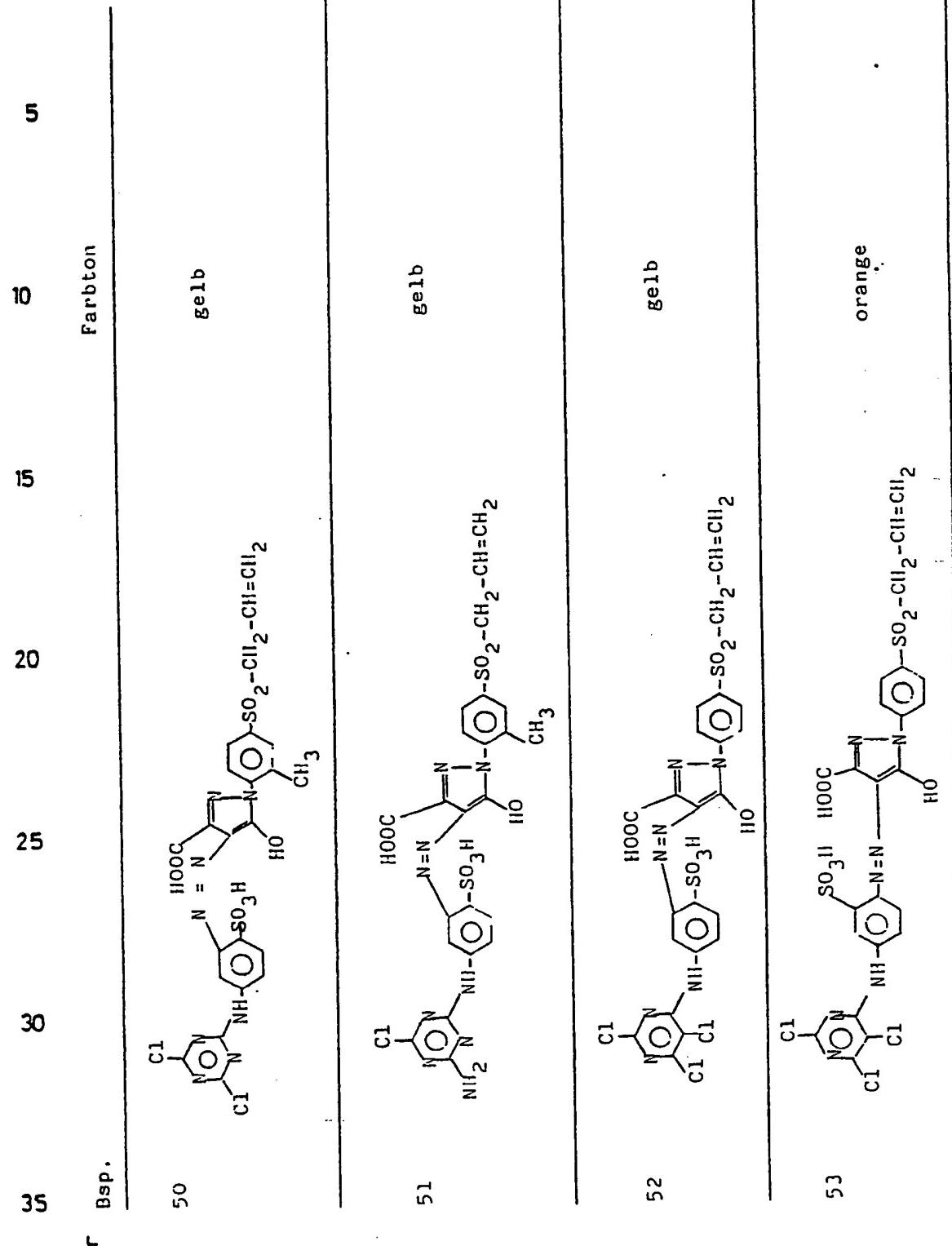
30

35

BASF Aktiengesellschaft

- 40 -

0.2.0050/034202

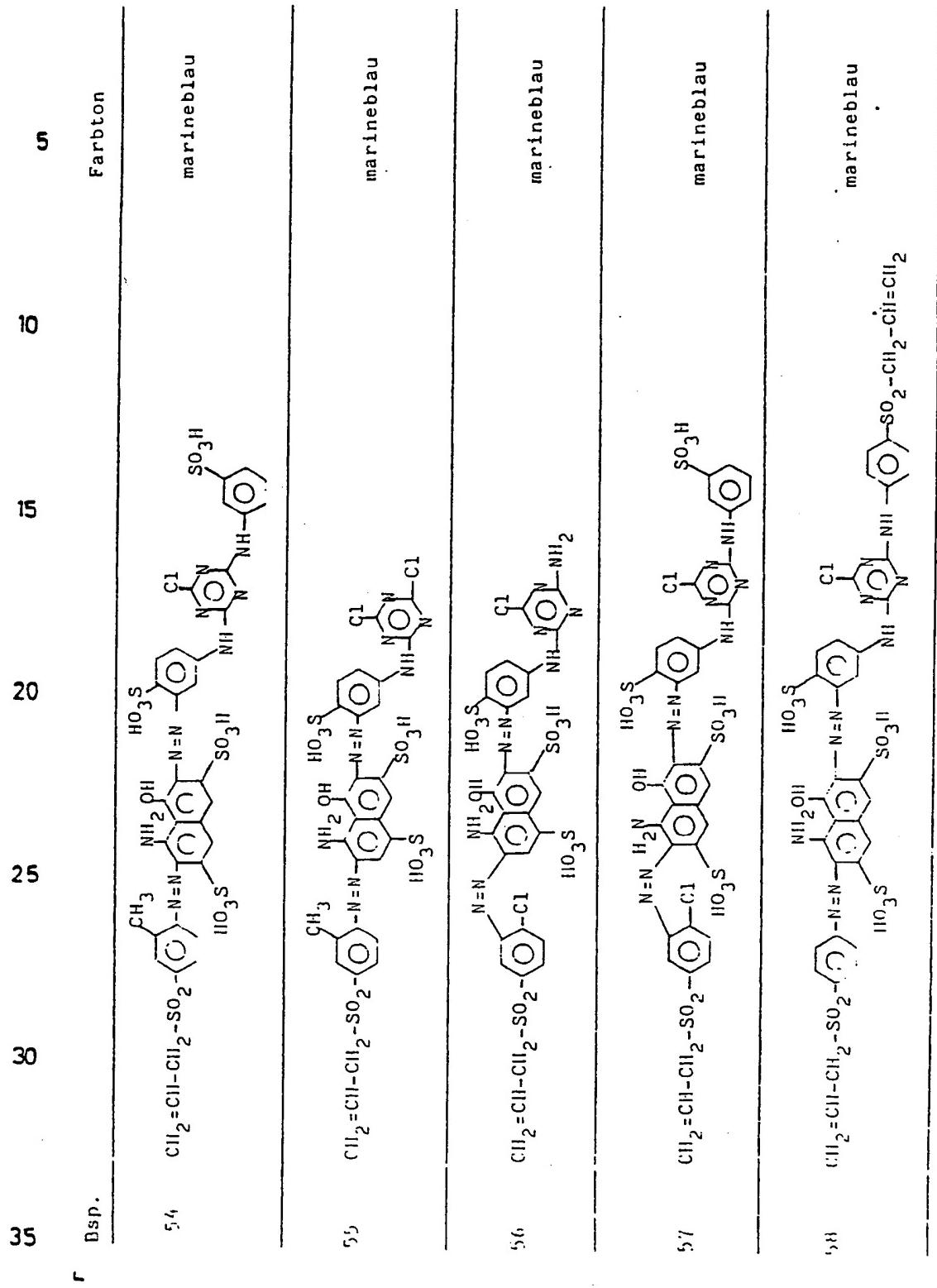


0031099

BASF Aktiengesellschaft

- 41 -

O.Z. 0050/034202



5

10

15

20

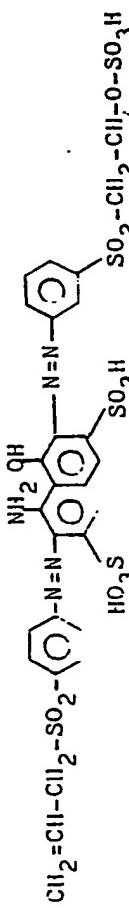
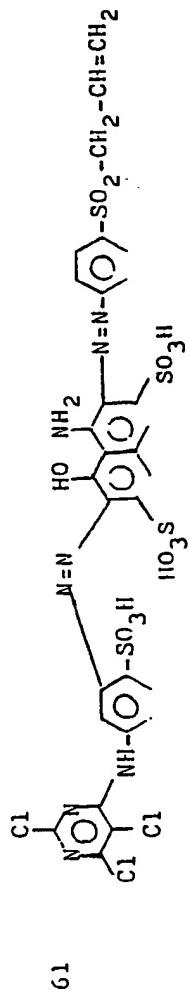
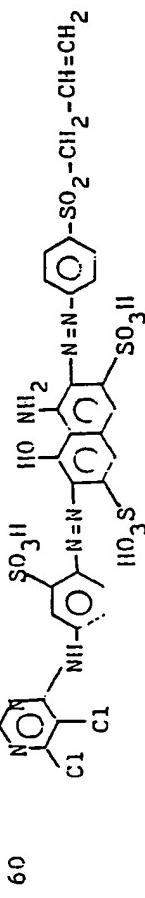
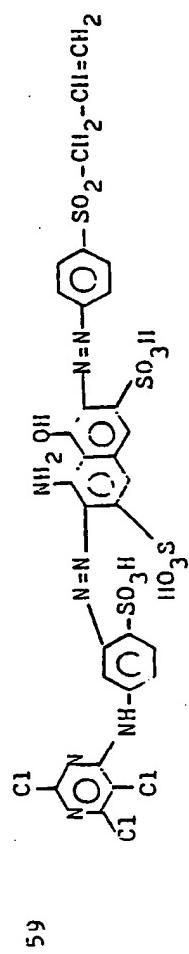
25

30

35

Bsp.

Farbtön



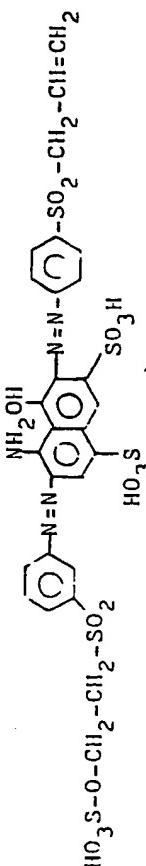
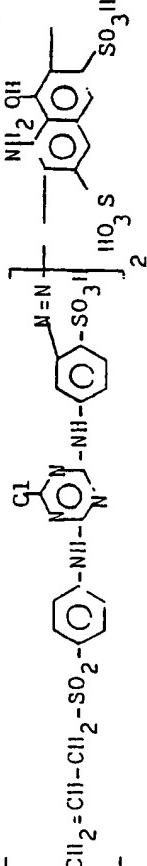
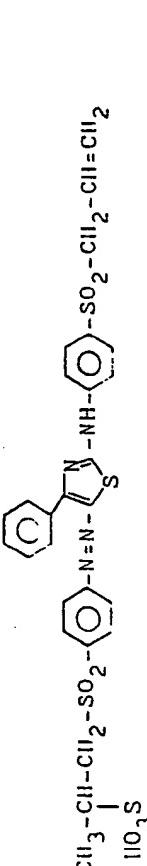
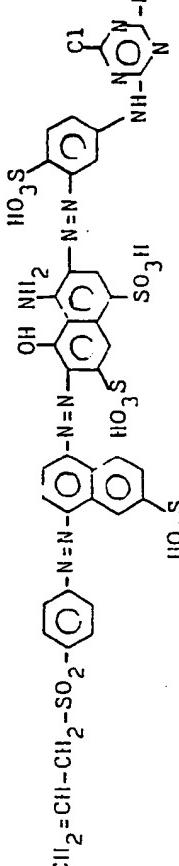
blau

blaugrün

blau

marineblau

5
10
15
20
25
30
35

Bsp.	Farbton
63 	marineblau
64 	marineblau
65 	violett
66 	blaugrün

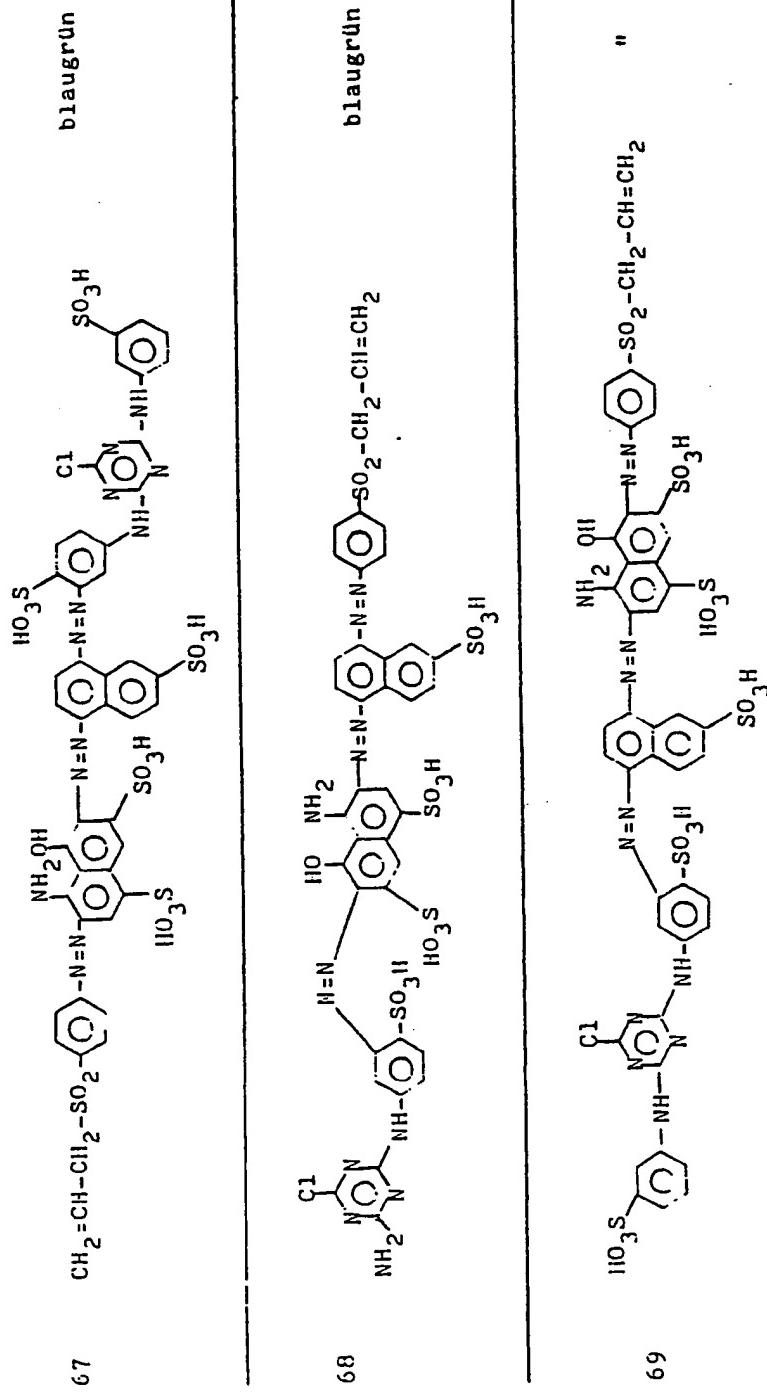
BASF Aktiengesellschaft

- 44 -

O.Z. 0050/034202

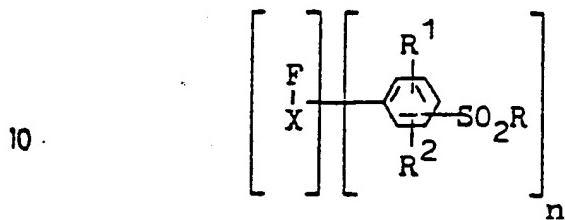
Dsp. 5 10 15 20 25 30 35

Farbton



Patentansprüche1. Verbindungen mit reaktiven Resten der allgemeinen
Formel I

5



in der

- 15 F der Rest eines schwermetallfreien Monoazo-, Poly-
 azo- oder Anthrachinonfarbstoffes,
 X eine Hydroxyäthylsulfonyl-, Sulfatoäthylsulfonyl-,
 Chloräthylsulfonyl-, Vinylsulfonyl-, Chloracetyl-,
 Acryloyl- oder Halogenpropionylgruppe oder eine
 20 reaktive Gruppe der Triazin-, Pyrimidin-, Chinazo-
 lin- oder Chinoxalinreihe,
 n die Zahlen 1 oder 2,
 R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor,
 Brom, Methyl oder Methoxy und
 25 R gegebenenfalls substituiertes Alkenyl mit min-
 destens 3 C-Atomen oder ein in einen Rest R über-
 führbarer, gegebenenfalls substituierter Alkyl-
 rest mit mindestens 3 C-Atomen sind.
- 30 2. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 zum Färben
 von hydroxylgruppenhaltigen Fasern oder Polyamiden, ins-
 besondere Baumwolle und Wolle.

35



Europäisches Patentamt

⑯

Eur pean Patent Office

Offic européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

0 031 099
A3

⑰

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 80107850.2

㉑ Int. Cl.³: **C 09 B 62/002, D 06 P 3/66,**
D 06 P 3/10

㉒ Anmeldetag: 12.12.80

㉓ Priorität: 21.12.79 DE 2951541

㉔ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 01.07.81
Patentblatt 81/26

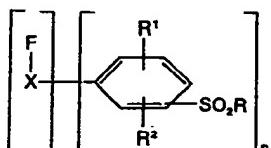
㉖ Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI

㉗ Erligner: Schaffer, Ortwin, Dr.-chem, Bruesseler Ring 43,
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erligner: Patsch, Manfred, Dr.-chem,
Fritz-Wendel-Strasse 4, D-6706 Wachenheim (DE)
Erligner: Krueger, Heinz, Dr.-chem, Bannwaldstrasse 14,
D-6833 Wagaeusel (DE)
Erligner: Kralimann, Reinhold, Plauserstrasse 3,
D-6719 Weisenheim (DE)
Erligner: Eiser, Wolfgang, Dr.-chem,
Theodor-Heuss-Strasse 4, D-6706 Wachenheim (DE)

㉘ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 21.07.82 Patentblatt 82/29

㉙ Verbindungen mit reaktiven Resten und Ihre Verwendung zum Färben von Fasern.

㉚ Die Erfindung betrifft Verbindungen mit reaktiven Re-
sten der allgemeinen Formel I



in der

F der Rest eines schwermetallfreien Monoazo-, Poly-
azo- oder Anthrachinonfarbstoffes,

X eine Hydroxyäthylsulfonyl-, Sulfatoäthylsulfonyl-,
Chloräthylsulfonyl-, Vinylsulfonyl-, Chloracetyl-, Acryloyl-
oder Halogenpropionylgruppe oder eine reaktive Gruppe
der Triazin-, Pyrimidin-, Chinazolin- oder Chinoxalinreihe,
n die Zahlen 1 oder 2,

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor,
Brom, Methyl oder Methoxy

R gegebenenfalls substituiertes Alkenyl mit minde-
stens 3 C-Atomen oder ein in ein n Rest R überführbarer,
gegebenenfalls substituiert r Alkylrest mit mind stens 3 C-
Atomen sind.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe eignen sich sehr
gut zum Färben hydroxylgruppenhaltiger Fasern, insbeson-
dere Cellulose und Wolle.

EP 0 031 099 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0031099
EP 80 10 7850

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<p><u>CH - A - 472 478 (ICI)</u> * Patentanspruch; Spalte 3, Zeile 55; Beispiel 16 *</p> <p>--</p>	1,2	C 09 B 62/002 D 06 P 3/66 3/10
X	<p><u>FR - A - 1 490 242 (ICI)</u> * Zusammenfassung A; Beispiel 1 *</p> <p>& DE - A - 1 644 565</p> <p>--</p>	1,2	
X	<p><u>FR - A - 1 326 769 (CIBA)</u> * Zusammenfassung A; Seite 2, linke Spalte; Beispiel 10 *</p> <p>----</p>	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.) C 09 B 62/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument 8: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	07-04-1982	GINESTET	